MIXED MATRIX MEMBRANES FOR GAS SEPARATION: PLASTICIZATION STUDY ON CELLULOSE ACETATE AND ZEOLITE INCORPORATED CELLULOSE ACETATE MMMS

Ms.Tanaporn Tanupabrungsun

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2007

501980

Thesis Title:	Mixed Matrix Membranes for Gas Separation: Plasticization Study on Cellulose Acetate and Zeolite Incorporated Cellulose Acetate MMMs
By:	Tanaporn Tanupabrungsun
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Assoc.Prof. Thirasak Rirksomboon
	Dr. Santi Kulprathipanja

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

Nantaya Yanumet ..... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

.....

(Assoc.Prof. Thirasak Rirksomboon)

Santi Kulpra .....

(Dr. Santi Kulprathipanja)

.....

(Prof. Somchai Osuwan)

Pramoch R. .....

(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

ABSTRACT

4871026063: Petrochemical Technology Program
Tanaporn Tanupabrungsun: Mixed Matrix Membranes for Gas Separation : Plasticization Study on Cellulose Acetate and Zeolite Incorporated Cellulose Acetate MMMs.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Dr. Santi Kulprathipanja 85 pp.
Keywords: Plasticization suppression, Mixed matrix membrane, Zeolite, CO_2/CH_4, C_3H_6/C_3H_8

One of the most attractive technologies for gas separation, such as CO_2/CH_4 and C_3H_6/C_3H_8 separation, is membrane separation, due to its low capital cost and low energy consumption. However, a significant limitation of this technology, involving CO_2 separation, is plasticization. Plasticization in a glassy polymer membrane can occur by CO_2 acting as a plasticizer. The polymer matrix swells upon sorption of CO_2, accelerating the permeation of all gases. As a result, the polymer membrane loses its selectivity. The objectives of this work were to study the performance of mixed matrix membranes (MMMs) for CO_2/CH_4 and C_3H_6/C_3H_8 separation and to investigate the plasticization on the membrane resulting from CO_2 sorption. MMMs were fabricated by the solution-casting method. NaA, CaA, NaX, NaY and silicalite individually used as a solid adsorbent were incorporated into cellulose acetate (CA) MMMs. In addition, polyethylene glycol (PEG) used as a liquid adsorbent was incorporated into the solid adsorbent for enhancing the MMM performance. The results show that all types of the adsorbents studied had a positive effect on plasticizing suppression. The incorporation of CaA, NaY and silicalite can improve the C_3H_6/C_3H_8 selectivity. Furthermore, all types of MMMs studied, except for the silicalite-CA MMM, showed an enhancement of CO_2/CH_4 selectivity. The maximum C_3H_6/C_3H_8 and CO_2/CH_4 selectivity can increase to 2.9 and 3.6 times, respectively.

บทคัดย่อ

ธนาภรณ์ ธนุภาพรังสรรค์ : การศึกษาการเกิดพลาสติไซเซชันในเยื่อเลือกผ่านเซลลูโลสอะซิเตตเนื้อผสมสำหรับการแยกก๊าซ (Mixed Matrix Membranes for Gas Separation: Plasticization Study on Cellulose Acetate and Zeolite Incorporated Cellulose Acetate MMMs) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ และ ดร. สันติ กุลประทีปัญญา 85 หน้า

ในปัจจุบันการนำเยื่อเลือกผ่านไปใช้ในกระบวนการแยกก๊าซต่างๆ ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เช่น การแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากก๊าซมีเทน และ การแยกก๊าซโพรพีลินจากโพรเพน ทั้งนี้เนื่องจากวิธีการนี้มีต้นทุนต่ำและใช้พลังงานน้อย อย่างไรก็ตามกระบวนการแยกก๊าซด้วยเยื่อเลือกผ่านนี้มีข้อกำจัดบางประการ เช่น การเกิดพลาสติไซเซชันจากก๊าซคาร์บอนไดออก-ไซด์ ซึ่งส่งผลให้เยื่อเลือกผ่านมีการเสียรูป และความสามารถในการแยกก๊าซลดลง ดังนั้นงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการทำงานของเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมและศึกษาปรากฏการณ์พลาสติไซ-ชันในกระบวนการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากก๊าซมีเทน และ การแยกก๊าซโพรพีลินจากโพรเพน เยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมนี้สังเคราะห์ขึ้นจากเซลลูโลสอะซิเตต โดยมีซีโอไลท์ชนิดต่างๆ ได้แก่ แคลเซียมเอ โซเดียมเอ โซเดียมเอ็กซ์ โซเดียมวาย และซีลิคาไลท์ เป็นตัวดูดซับชนิดของแข็ง และมีโพลีเอทิลีไกคอลเป็นตัวดูดซับชนิดของเหลว จากการศึกษาพบว่า ตัวดูดซับทุกชนิดที่ใช้ในการศึกษายกเว้น ซีลิคาไลท์ สามารถเพิ่มความสามารถในการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากก๊าซมีเทนโดยเพิ่มขึ้นสูงถึง 3.6 เท่า สำหรับการแยกก๊าซโพรพีลินจากโพรเพนสามารถเพิ่มความสามารถในการแยกได้มากถึง 2.9 เท่า โดยใช้ตัวดูดซับแคลเซียมเอ โซเดียมวาย และซีลิคาไลท์ นอกจากนี้ยังพบว่า การผสมตัวดูดซับทั้งชนิดของแข็งและชนิดของเหลวผสมในของแข็งสามารถยับยั้งการเกิดพลาสติไซเซชันจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้อีกด้วย

ACKNOWLEDGEMENTS

The author is grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

I would like to give the deepest appreciation to Dr. Santi Kulprathipanja who is my US advisor from UOP LLC Company for providing invaluable recommendation, knowledge, and encouragement throughout this research and well-being to do some parts of my experiments at UOP LLC for 2 months. Furthermore, I would like to thank Mrs. Apinya Kulprathipanja for endless kindness throughout my work.

My great appreciation goes to Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, my Thai advisor, for his invaluable advice, intensive attention and support throughout this work. In addition, I would like to thank Robert Wright for improving my English.

I would like to express my special thanks to UOP LLC for funding support during I worked there, and Mrs. Chunqing Liu and all UOP's employees for their help and suggestion throughout two months at UOP.

I would like to extend my thanks to all staff and my friends at The Petroleum and Petrochemical College for their support, help and encouragement.

Finally, I would like to express the sincerest gratitude to my parents, and family for endless love, understanding and infinite encouragement.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		iv
Acknowledgements		v
Table of Contents		vi
List of Tables		ix
List of Figures		x
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW**	3
	2.1 Theoretical Background	3
	2.1.1 Theory of Gas Transport in Membranes	3
	2.1.2 Influence of Carbon Dioxide on Polymer Plasticization	5
	2.2 Literature review	8
	2.2.1 Polymeric Membranes	8
	2.2.2 Plasticization	10
	2.2.3 Mixed Matrix Membranes	13
III	**EXPERIMENTAL**	17
	3.1 Materials	17
	3.2 Methodology	
	3.2.1 Preparation of Liquid-Solid Adsorbent	17
	3.2.2 Preparation of Mixed Matrix Membrane	17
	3.2.3 Gas Permeability Measurements	19

CHAPTER PAGE

IV RESULTS AND DISCUSSION 21

4.1 Plasticization in Cellulose Acetate Membrane 21

4.2 Plasticization in CA MMMs 22

4.2.1 NaA-CA MMMs 23

4.2.2 NaX-CA MMMs 24

4.2.3 NaY-CA MMMs 25

4.2.4 CaA-CA MMMs 26

4.2.5 Silicalite-CA MMMs 26

4.2.6 PEG-NaX-CA MMMs 27

4.3 Selectivity for CA MMMs 28

4.3.1 NaA-CA MMMs 29

4.3.2 NaX-CA MMMs 30

4.3.3 NaY-CA MMMs 31

4.3.4 CaA-CA MMMs 32

4.3.5 Silicalite-CA MMMs 33

4.3.6 PEG-NaX-CA MMMs 34

4.3.7 Comparisons of Separation Performance between NaA-CA MMMs and CaA-CA MMMs 35

4.3.8 Comparisons of Separation Performance through NaX-CA MMMs, NaY-CA MMMs and Silicalite-CA MMMs 37

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 39

5.1 Conclusions 39

5.2 Recommendations 39

REFERENCES 40

CHAPTER **PAGE**

APPENDICES 45

Appendix A Calculation of Gas Permeation Rate 45

Appendix B Data Experiments 46

CURRICULUM VITAE 85

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Observation of plasticizing effect in cellulose acetate membrane	22

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Solution-diffusion mechanism	4
2.2	Asymmetric membrane	4
2.3	Representation of the possible shapes of the permeability of several glassy polymers to CO_2	7
3.1	Liquid adsorbed into solid preparation procedure	17
3.2	Fabrication procedure for MMM	19
3.3	Schematic of the experimental setup for measuring gas permeability	20
3.4	Schematic of the membrane testing unit	20
4.1	Relation between CO_2 permeance and pressure for CA membrane	22
4.2	Relation between CO_2 permeance and pressure for NaA-CA MMMs	24
4.3	Relation between CO_2 permeance and pressure for NaX-CA MMMs	25
4.4	Relation between CO_2 permeance and pressure for NaY-CA MMMs	25
4.5	Relation between CO_2 permeance and pressure for CaA-CA MMMs	26
4.6	Relation between CO_2 permeance and pressure for Silicalite-CA MMMs	27
4.7	Relation between CO_2 permeance and pressure for 30%PEG-NaX-CA MMMs	28
4.8	Ideal CO_2/CH_4 and C_3H_6/C_3H_8 selectivity at 100 psi for NaA-CA MMMs	29
4.9	Ideal CO_2/CH_4 and C_3H_6/C_3H_8 selectivity at 100 psi for NaX-CA MMMs	30
4.10	Ideal CO_2/CH_4 and C_3H_6/C_3H_8 selectivity at 100 psi for NaY-CA MMMs	31
4.11	Ideal CO_2/CH_4 and C_3H_6/C_3H_8 selectivity at 100 psi for CaA-CA MMMs	32
4.12	Ideal CO_2/CH_4 and C_3H_6/C_3H_8 selectivity at 100 psi for Silicalite-CA MMMs	33

FIGURE **PAGE**

4.13 Ideal CO_2/CH_4 and C_3H_6/C_3H_8 selectivity at 100 psi for 30%PEG-NaX-CA MMMs 34

4.14 Comparison of the ideal selectivity at 100 psi between NaA-CA MMMs and CaA-CA MMMs (a) CO_2/CH_4 selectivity (b) C_3H_6/C_3H_8 selectivity 36

4.15 Comparison of the ideal selectivity at 100 psi through NaX-CA MMMs, NaY-CA MMMs and Silicalite-CA MMMs (a) CO_2/CH_4 selectivity (b) C_3H_6/C_3H_8 selectivity 38